

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-112659

(43)Date of publication of application : 17.05.1988

(51)Int.Cl.

C09B 61/00
B01D 11/00

(21)Application number : 61-256957

(71)Applicant : MITSUBISHI KAKOKI KAISHA LTD
YASUMA KOUSHINRIYOU KK

(22)Date of filing : 30.10.1986

(72)Inventor : AKI TADANORI
YAGINUMA ISAO
MURAKAMI TETSUYA
ITO HITOSHI

(54) METHOD OF CONCENTRATING NATURAL PIGMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain readily a highly concentrated natural pigment in a high yield, which does not contain any smelling component, any residual org. solvent, any oil component, etc., by extracting paprika oleorein with supercritical carbon dioxide and rectifying the resulting extract.

CONSTITUTION: Paprika oleoresin (A), which is a viscous liquid obtd. by extracting paprika fruit with a solvent, is extracted with supercritical carbon dioxide (B) at 31.1W70° C, pref. 35W40° C under a pressure of 50W300kg/cm².G, pref. 200W250kg/cm².G in a weight ratio of BWA of 40W100, pref. 50W80 to obtain an extract. The extract is rectified by a multi-stage extractor to obtain a natural pigment which is concentrated to have at least 4 times as high color tone as that of the component A and has a color value of 40 or above.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-112659

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月17日

C 09 B 61/00
B 01 D 11/00

7537-4H
2126-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 天然色素の濃縮方法

⑰ 特 願 昭61-256957

⑱ 出 願 昭61(1986)10月30日

⑲ 発 明 者	安 芸 忠 徳	神奈川県川崎市大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内
⑲ 発 明 者	柳 沼 勲	東京都品川区西五反田5丁目23番2号 安間香辛料株式会社内
⑲ 発 明 者	村 上 哲 也	川崎市大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内
⑲ 発 明 者	伊 藤 仁 志	川崎市大川町2番1号 三菱化工機株式会社川崎製作所内
⑲ 出 願 人	三菱化工機株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目6番2号
⑲ 出 願 人	安間香辛料株式会社	東京都品川区西五反田5丁目23番2号
⑲ 代 理 人	弁理士 白井 重隆	

明 細 書

1. 発明の名称

天然色素の濃縮方法

2. 特許請求の範囲

(1) 下記 (イ) および (ロ) の工程を含むことを特徴とする天然色素の濃縮方法。

(イ) バブ리카オレオレジンを超臨界二酸化炭素を用いて抽出処理を行う第1工程。

(ロ) 前記工程で得られる抽出液を精留する第2工程。

(2) 超臨界二酸化炭素の圧力が150～300 kg/cm²・G、温度が31.1～70℃である特許請求の範囲第1項記載の天然色素の濃縮方法。

(3) 精留手段が多段抽出塔である特許請求の範囲第1項または第2項記載の天然色素の濃縮方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、バブ리카オレオレジンから、風味を損なう悪臭成分、残留有機溶媒、油脂成分などを除去する一方、高濃度の色素成分を簡便、かつ高

収率で製造する方法に関する。

(従来の技術)

従来、天然の原料から香味成分、色素成分などの有効成分を、ヘキサンなどの有機溶剤を用いて抽出することにより得られる粘稠な液体製品(オレオレジン)が、外国より多種輸入されている。

特に、バブ리카(学名; *Capsicum annuum* L.) から得られるオレオレジンは、特有の複赤色の色調と耐熱安定性を有し、多くの食品に幅広く利用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

ところが、一般にオレオレジンの製造方法は、溶剤抽出により実施されているため、有機溶剤に可溶な物質はすべて抽出されてしまい、有効成分以外の不要成分が含まれ、製品純度が上がらないなどのほかに、微量の有機溶剤の残存が避けられず、健康上の問題が懸念されている。

バブ리카オレオレジンの場合も、色素成分以外に、香味成分や、種々の不要成分を含有し、特有のタール臭や、ヤニ臭的な不快臭がするために、

その利用範囲は狭められ、使用量も制約されるため、食品業界から無臭のパブリカオレオレジンの完成が切望されている。

しかし、天然原料からの特定有効成分だけの抽出技術は、世界的にも未だ完成されていないし、オレオレジンから特定有効成分だけを分離する技術も一般的な手法では不可能とみなされている。

その理由は、オレオレジンなどの抽出物に含まれる成分が多岐にわたる上、各成分が極めて近似した物性を持つためである。

最近のクロマト分離技術の進歩により純成分の大量分取手法としての望みはあるが、希釈および溶剤除去が必要であり、高濃度色素を一段で得ることは困難である。

また、最近、本願出願人は、かかるパブリカオレオレジンの濃縮方法として、超臨界二酸化炭素を用いる方法を提案した（特願昭60-110167号明細書）。この方法の一実施態様としては、例えば第2図に示されるように、溶剤抽出法などで得られたパブリカオレオレジンを、抽出槽10

に充填したのち、所定の温度に加熱し、次に二酸化炭素を圧縮機11で昇圧し、熱交換器12を通る間に超臨界状態の二酸化炭素として抽出槽10へ供給し、抽出槽10内で底部から吹き込まれた超臨界二酸化炭素とパブリカオレオレジンとが接触し、臭気成分、油脂などは、超臨界二酸化炭素相により抽出され、槽外に搬出され、この二酸化炭素相は、圧力指示調整器13で減圧されるとともに、熱交換器14による温度調整とによって、該二酸化炭素相に溶解していた臭気成分、油脂成分などの抽出物を分離槽15において分離させるという方法である。

なお、抽出物を分離した二酸化炭素相は、圧力指示調整器16、圧縮機11、熱交換器12を経て系内に再循環され、また目的物質である抽残物は、抽出層10の底部より取り出される一方、抽出物は分離層15の底部より取り出される。

しかしながら、この超臨界二酸化炭素によるパブリカオレオレジンの濃縮方法は、臭気成分を含まず、色素成分の濃度を約3倍に高めることがで

きるが、未だ色素成分の収率が低く、今一步工業的に問題点を有していることが判明した。

本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みてなされたもので、パブリカオレオレジンより臭気成分を除去するとともに残存溶媒を含まない色素濃縮物を容易に得ることができ、しかも高収率で目的とする色素成分を得ることが可能な天然色素の濃縮方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、下記（イ）および（ロ）の工程を含むことを特徴とする天然色素の濃縮方法を提供するものである。

（イ）パブリカオレオレジンを超臨界二酸化炭素を用いて抽出処理を行う第1工程。

（ロ）前記工程で得られる抽出液を精留する第2工程。

以下、本発明を工程別に詳述する。

（イ）第1工程（抽出工程）

第1工程では、パブリカオレオレジンを超臨界二酸化炭素によって抽出することにより、臭気成

分、有機溶剤残留分、油脂成分などの不純物（以下、単に「不純物」ということがある）を抽出除去するものである。

ここで、パブリカオレオレジンとは、パブリカ（ナス科の多年生草、学名：Capsicum annum L）の実を溶剤抽出して得られる粘稠な液体製品であり、その主成分はカプサンチン；カロチンおよびビオラキサンチン；クルプトキサンチンおよびカブソルピン；クリプトカプシンなどよりなり、パブリカ特有の香気成分は2-メトキシアルキルピラジンによる。

また、抽出に使用される超臨界二酸化炭素とは、二酸化炭素の臨界温度（31.1℃）と臨界圧力（72.8気圧）を越える温度、圧力条件にある二酸化炭素のことであり、例えばパブリカオレオレジンを抽出する場合には、圧力150～300 kg/cm²・G、好ましくは200～250 kg/cm²・G、温度31.1～70℃、好ましくは35～40℃である。

さらに、超臨界二酸化炭素によりパブリカオレ

オレンジを抽出処理する場合には、超臨界二酸化炭素とパブリカオレオレジンとの重量比は、40～100、好ましくは50～80である。

前記した条件でパブリカオレオレジンを超臨界二酸化炭素と接触させると、パブリカオレオレジン中の香気成分中、悪臭と感じられるタール臭やヤニ臭成分などの不快臭気成分がまず抽出され、さらに残留有機溶媒成分、油脂成分などが抽出される。

(ロ) 第2工程(精留工程)

第1工程で抽出された抽出液中には、前記したように、臭気成分、残留有機溶媒成分、油脂、ワックスなどの不純物のほかに、目的とする色素成分をも含有されており、それゆえ前記超臨界二酸化炭素抽出のみでは、色素成分の収率は劣るものである。

本工程では、第1工程で得られる抽出液をさらに精留(多段抽出)することにより、抽出液中に含有されている色素成分を回収するものである。

この精留工程に使用される精留手段としては、

使用することも可能である。

かくして、精留塔の塔底部には、色素成分が濃縮され、この成分は、精留塔の底部より抜き出されて別途製品として使用されるか、あるいは連続的に前記第1工程の抽出槽中に供給されて最終的に抽出槽の抽残液と一体化して製品として回収される。なお、本発明において、第1工程の抽出槽と第2工程の精留塔とは、別々に設けてもよいが、両者を組み合わせて一体構造としてもよい。

かくして、本発明によって得られる製品は、原料であるパブリカオレオレジンの色調よりも約4倍以上濃縮された色素を有する色素成分となり、色価で400,000以上という、これまでに得られたことのない高濃度の天然色素を得ることができる。

以下、図面を用い、本発明をさらに詳細に説明する。

第1図は、本発明の一実施態様であり、天然色素の抽出/精留装置のフローシートである。

かかる抽出/精留装置は、主として、抽出槽

通常、多段抽出塔としても採用されるプレート塔(多孔板塔など)あるいは充填塔が使用される。

この際、前記第1工程で得られる抽出液は、精留塔下段に供給され、精留塔の塔頂より臭気成分、残留有機溶媒成分、油脂成分を含む二酸化炭素相が留出される。

そして、留出された二酸化炭素相は、通常、分離槽において、圧力40～80 kg/cm²・G、好ましくは50～60 kg/cm²・G、温度10～50℃、好ましくは20～40℃の条件下になされて抽出物が分離される一方、この抽出物の一部が塔上段より還流されて精留塔内を下降する間に精留効果により不純物と目的とする色素成分との分離が進むものである。

なお、この精留塔における還流手段としては、前記のような圧力減少による分離手段によるほか、精留塔の塔頂部付近に温度勾配を設け、すなわち塔頂部付近において漸次温度を高くなるように温度勾配を設けることにより、塔頂部付近でこの二酸化炭素相から抽出物を分離させ、還流液として

20、圧縮機21、第1熱交換器22、精留塔23、第1圧力指示調整器24、第2熱交換器25、分離層26、還流ポンプ27、第2圧力指示調整器28、抽出槽抜き出し弁29、精留塔抜き出し弁30、および配管a～eより構成されている。まず、溶剤抽出法などで得られたパブリカオレオレジンは、抽出槽20に充填されたのち、該抽出槽は密閉され、所定の温度に加温される。

次に、二酸化炭素は、圧縮機21で昇圧され、熱交換器22を通る間に超臨界点状態の二酸化炭素となって抽出槽20へ送られる。

抽出槽20内では、底部から吹き込まれた超臨界状態の二酸化炭素とパブリカオレオレジンとが接触し、臭気成分、残存有機溶媒、油脂成分を主とし、それに一部の色素成分が、この二酸化炭素相により抽出され、槽外に出る。抽出層20には、抽残物である色素成分が高濃度に濃縮される。

抽出槽20を出た抽出液(二酸化炭素相)は、引き続き配管aを通して連続的に多段抽出塔の一種である充填塔よりなる精留塔23の塔下段部に

供給され、臭気成分、残留有機溶媒、油脂成分などの不純物を含む二酸化炭素相は、塔上部に上昇し、登頂より配管bを通して第1圧力指示調整器24、第2熱交換器25を経過する間に温度上昇および/または圧力減少とにより、分離層26内でこの二酸化炭素相から抽出物(不純物)と二酸化炭素とに分離され、この抽出物の一部は、還流ポンプ27により配管cを通して、精留塔上段に還流される。一方、分離後の二酸化炭素は、配管dから分離槽外へ出て、第2圧力指示調整器28を経て、再び圧縮機21によって圧縮され、抽出槽20へと循環供給される。

また、精留塔23の底部に溜まった色素成分の濃縮物は、連続的に配管eを通して抽出槽20の底部へ供給され、最終的には高濃度の色素成分として抽出層抜き出し弁29より製品として回収される。一方、不純物である抽出物は、分離層抜き出し弁30より、定期的に回収されるものである。
(実施例)

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に

説明する。

実施例1

第1図のフローシートに従い、パブ리카オレオレジンの抽出および精留を行った。ここで、抽出槽20は、内容積4ℓ、精留塔(多段抽出塔)23は、内径50mm、充填高さ2mの充填塔である。

また、原料のパブ리카オレオレジンは、色価95,000、ヤニ、タール臭を主成分とする不快臭および苦渋味を有するものであった。

抽出槽20に、この原料のパブ리카オレオレジンを1.4kg入れ、高圧二酸化炭素を10kg/Hrで循環し、抽出処理、精留処理を行った。

各部の圧力、温度条件は、次の通りである。

	圧力 (kg/cm ² ・G)	温度 (℃)
抽出槽20 ;	200	40
精留塔23 ;	200	40
分離槽26 ;	50	40

また、還流比は、1/2(総抽出物量の約1/2)となるように調整した。

一定時間毎に、抽出槽、分離槽よりサンプリン

グを行い、重量、色価の測定および官能テストを行った結果を、第1表に示す。

第1表から明らかなように、悪臭成分は、抽出初期にほとんど抽出され、また継続して抽出物として得られる無色成分中には、色素成分をほとんど含んでいなかった。最終的に得られた抽残物は、色価400,000を越えるという、これまでに得られたことのない高濃度の色素成分であり、収率も96.7%と非常に高いものであった。

比較例

比較のために、第2図に示す従来の超臨界二酸化炭素を用いた抽出装置により、実施例と同一の条件で抽出処理を行った。その結果を第1表に併せて示す。第1表から明らかなように、臭気成分に関する官能テストの結果は、ほぼ実施例と同様であったが、色価288,000まで濃縮すると、収率は84.5%で、色素成分の損失が大であった。また、これ以上運転を継続しても、色価の増加傾向は小さくなり、色価を高めることが困難であった。

第1表

	処理時間 (Hr)	抽剤比 ^{*1} kg CO ₂ / kg 原料	抽出槽残溜物				抽出物 (分離槽残溜物)		
			重量(g) ^{*2}	色価 ^{*3}	官能テスト ^{*4}	収率 ^{*5}	重量(g) ^{*2}	色価 ^{*3}	官能テスト ^{*3}
実施例	0 (原料)	0	1,000	105,000	×××××	100	-	-	-
	6	52	792	133,000	×××××	99.5	208	2,150	×××××
	12	92	713	146,000	△△△×	99.4	79	1,540	×××××
	18	132	632	166,000	△△△△×	99.3	81	1,500	××△△△
	24	172	556	189,000	○○○△△	99.2	76	1,500	△△△△△
	30	210	477	218,000	○○○○○	99.0	79	1,500	△△△○○
	36	247	418	250,000	○○○○○	98.9	59	1,640	○○○○○
	42	286	329	320,000	○○○○○	98.6	89	3,500	○○○○○
	48	322	266	403,000	○○○○○	96.7	63	30,100	○○○○○
比較例	0 (原料)	0	1,000	105,000	×××××	100	-	-	-
	6	44.4	845	125,000	×××××	98.7	155	9,100	×××××
	12	88.4	684	151,000	××△△△	97.2	161	9,420	×××××
	18	132.4	557	183,000	△△△△△	95.6	127	13,000	×××△△
	24	177.8	452	227,000	△△○○○	93.2	105	24,600	△△△△△
	30	224.2	325	288,000	○○○○○	84.5	127	71,600	△△○○○

*1) 原料のパブリカオレオレジン1kg当たりの二酸化炭素の通過量(kg)の重量比

*2) 原料のパブリカオレオレジン1kg当たりの抽残物の重量(g)

*3) カラーバリュー法による色価。すなわち、
①試料の調整；サンプル0.2gを秤量し、アセトンで希釈し100mlとする。この1mlを分取し、さらにアセトンで希釈し、100mlとする。

②測定；吸光度セル(10mm×10mm×40mmH)に希釈試料を入れ、460nmでの吸光度を測定する。

③計算；色価=吸光度×61,000/サンプル量(g)

*4) 官能テストは、5名のパネラーにより実施したものである。

×；不快臭、△；臭、○；良臭を示す。

*5) 色素収率を示し、下記式により計算される。

$$\text{収率} = \left[1 - \frac{\sum (\text{抽出物重量(g)} \times \text{抽出物色価})}{\text{原料重量(g)} \times \text{原料色価}} \right] \times 100\%$$

*6) 処理時間毎の抽出物。例えば、処理時間12時間の抽出物は、処理時間6時間から12時

間の間に抽出されたものである。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、悪臭成分や残溜溶剤、油脂成分などの不純物を含まない高濃度天然色素(例えば、色価が40万以上の色素)が容易に、しかも高収率で製造することができ、天然色素応用分野を広げることができるとともに、従来品質が悪いとしてパブリカオレオレジンの製造に使用されなかった国産パブリカを利用する道を拓くものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施態様であり、天然色素の抽出/精溜装置のフローシート、第2図は、従来の天然色素の抽出装置のフローシートである。

20；抽出槽

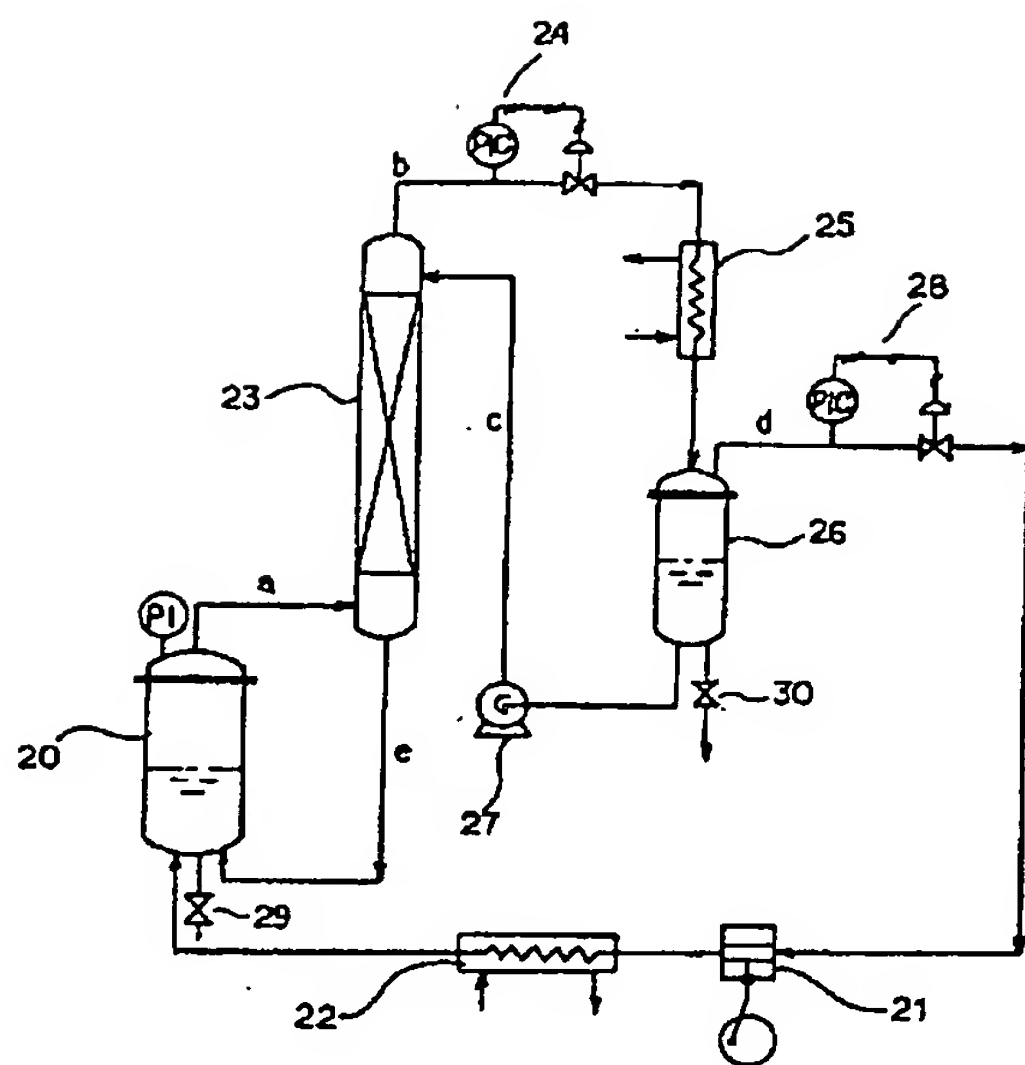
23；精溜塔

26；分離槽

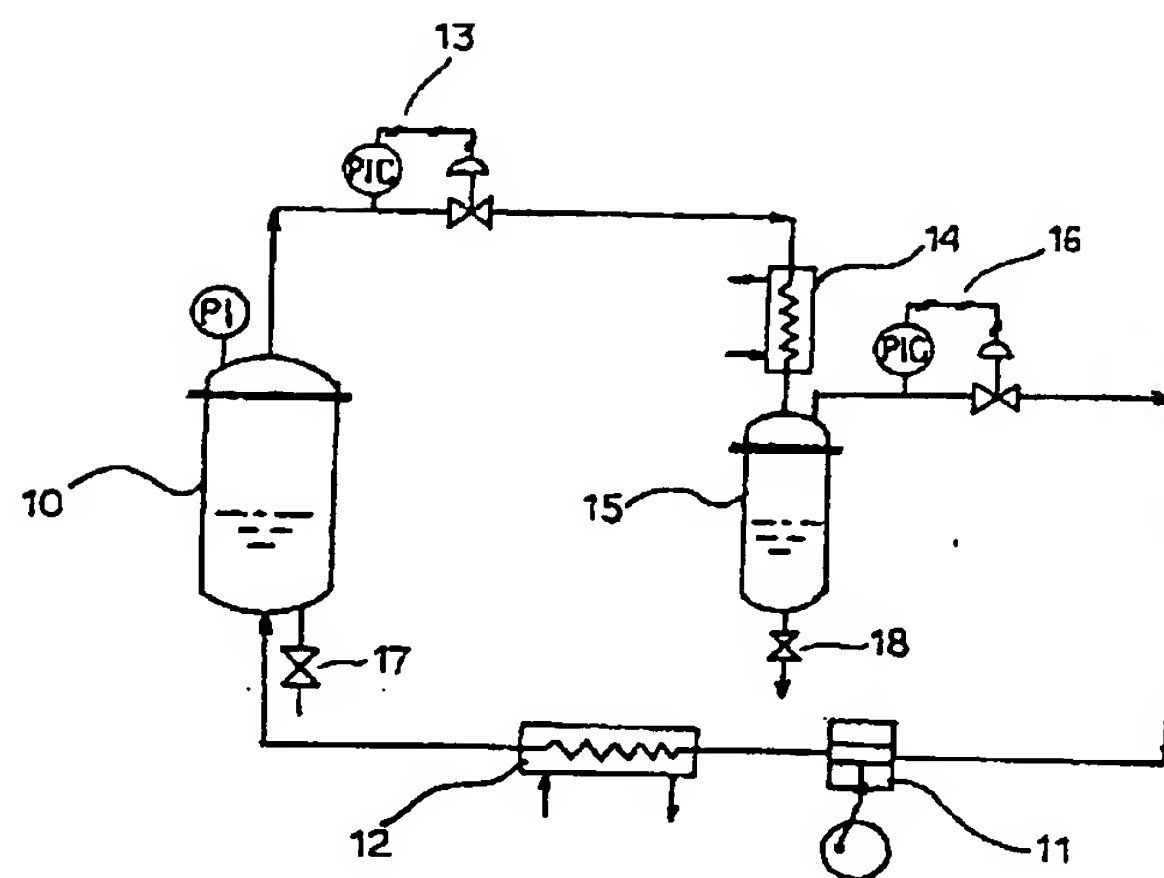
特許出願人 三菱化工機株式会社

同 安間香辛料株式会社

代理人 弁理士 白井重隆



第 1 図



第 2 図